

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-101146

(43)Date of publication of application : 12.04.1990

(51)Int.Cl. C22C 38/16

C22C 38/00

(21)Application number : 63-250851

(71)Applicant : SAGAWA MASATO

(22)Date of filing : 06.10.1988

(72)Inventor : SAGAWA MASATO

(54) ND-FE-B-TYPE SINTERED MAGNET EXCELLENT IN HEAT TREATMENT CHARACTERISTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture an Nd-Fe-B-type sintered magnet improved in maximum energy product and intrinsic coercive force and excellent in heat treatment characteristics by preparing a magnet which has a composition consisting of specific percentages of rare earth element, B, V, Cu, Fe, and Co and also has a structure in which secondary phase of specific compound is dispersed.

CONSTITUTION: A magnet which has a composition consisting of, by atom%, 11-18% R [where R means rare earth element excluding Dy and $80\% \leq (\text{Nd} + \text{Pr}) / \text{R} \leq 100\%$ is satisfied], 6-12% B, 2-6% V, 0.01-1% Cu, and the balance Fe and Co [where Co content is regulated to $\leq 25\%$ (including 0%) based on the total content of Fe and Co] with impurities and also has a structure in which secondary phase of V-T-B compound (where T means Fe, or, when Co is incorporated, T means Fe and Co) is dispersed is prepared. By this method, the Nd-Fe-B-type sintered magnet having $\geq 20\text{MGOe}$ maximum energy product and $\leq 15\text{KOe}$ intrinsic coercive force (iHc) and excellent in heat treatment characteristics can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

31(134)5
=OSP 4995,905

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-101146

⑬ Int. Cl.⁵

C 22 C 38/16
38/00

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月12日

3 0 3 D 7047-4K

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全 15 頁)

⑮ 発明の名称 熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石

⑯ 特 願 昭63-250851

⑰ 出 願 昭63(1988)10月6日

⑱ 発 明 者 佐 川 眞 人 大阪府茨木市上穂積2丁目2番17

⑲ 出 願 人 佐 川 眞 人 京都府京都市西京区松室地家町12番地の17

⑳ 代 理 人 弁理士 村井 卓雄

明 細 書

1. 発明の名称

熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系
焼結磁石

2. 特許請求の範囲

1. $R = 11 \sim 18 \text{ at}\%$ (但し、RはDyを除く希土類元素、 $80 \text{ at}\% \leq (\text{Nd} + \text{Pr}) / R \leq 100 \text{ at}\%$ である)、 $B = 6 \sim 12 \text{ at}\%$ 、 $V = 2 \sim 6 \text{ at}\%$ 、 $\text{Cu} = 0.01 \sim 1 \text{ at}\%$ 、残部Fe、Co (但しCoはFeとCoの合計の25 at%以下(0%を含む)) および不純物からなる組成を有し、V-T-B化合物二次相 (但し、TはFe、あるいは、Coが含まれる場合はFeとCoである。) が分散しており、20 MGOe以上の最大エネルギー積と15 kOe以上の固有保磁力 (iHc) を有し、熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

2. $R = 11 \sim 18 \text{ at}\%$ (但しRは希土類元素、 $R_1 = \text{Nd} + \text{Pr}$ 、 $R_2 = \text{Dy}$ 、 $80 \text{ at}\% \leq (R_1 + R_2) / R \leq 100 \text{ at}\%$)、

$0 < R_2 \leq 4 \text{ at}\%$ 、 $B = 6 \sim 12 \text{ at}\%$ 、 $V = 2 \sim 6 \text{ at}\%$ 、 $\text{Cu} = 0.01 \sim 1 \text{ at}\%$ 、残部Fe、Co (但しCoはFeとCoの合計の25 at%以下(0%を含む)) および不純物からなる組成を有し、V-T-B化合物二次相が分散しており、20 MGOe以上の最大エネルギー積と、 $y = 15 + 3x \text{ (kOe)}$ (但し、xはDy含有量 (at%) であり (以下、同じ)、 $y = 21 \text{ kOe}$ のときは $y = 21 \text{ kOe}$ とする) 以上の固有保磁力 (iHc) を有し、熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

3. $A \leq 3 \text{ at}\%$ をさらに含有することを特徴とする請求項1または2記載の熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

4. $M_1 = 0 \sim 4 \text{ at}\%$ (但し、 M_1 はCr、Mo、Wの1種以上)、 $M_2 = 0 \sim 3 \text{ at}\%$ (但し、 M_2 はNb、Ta、Niの1種以上) および $M_3 = 0 \sim 2 \text{ at}\%$ 以上 (但し、 M_3 はTi、Zr、Hf、Si、Mnの1種以上) をさらに含有し、V-T-B化合物二次相のTがFe、ある

いは、Coが含有される場合はFeとCoを主とする遷移元素であることを特徴とする請求項1から3までの何れか1項記載の熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

5. 140℃での固有保磁力(iHc)が5kOe以上であることを特徴とする請求項1記載の熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

6. Al ≤ 3at%をさらに含有することを特徴とする請求項5に記載のNd-Fe-B系統結磁石。

7. $M_1 = 0 \sim 4 \text{ at\%}$ (但し、 M_1 はCr, Mo, Wの1種以上)、 $M_2 = 0 \sim 3 \text{ at\%}$ (但し、 M_2 はNb, Ta, Niの1種以上) および $M_3 = 0 \sim 2 \text{ at\%}$ 以上 (但し、 M_3 はTi, Zr, Hf, Si, Mnの1種以上) をさらに含有し、V-T-B化合物二次相のTがFe、あるいは、Coが含有される場合はFeとCoを主とする遷移元素であることを特徴とする請求項5または6記載の熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

- 3 -

12. Bリッチ相の大部分または全部が前記V-T-B化合物二次相に置換されており、耐食性がすぐれていることを特徴とする請求項1から11までの何れか1項記載の熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、永久磁石に関するものであり、更に詳しく述べるならばNd-Fe-B系統結磁石に関するものである。

Nd-Fe-B系磁石には超急冷磁石と焼結磁石がある。超急冷磁石は本質的に磁氣的に等方性である。その異方性化の方法として超急冷で得られた薄帯を破砕して粉末を作り、これをホットプレスし、その後ダイアブセットする方法が提案されているが、製造工程が煩雑になるので工業的には未だ行なわれていない。

Nd-Fe-B系統結磁石は本発明者等により開発されたものであって、最大エネルギー積(BH)maxが実験室規模では50MGOe、量

8. 140℃での固有保磁力(iHc)が5+2x(kOe)以上であることを特徴とする請求項2記載の熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

9. 200℃での固有保磁力(iHc)が5kOe以上であることを特徴とする請求項8記載の熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

10. Al ≤ 3at%をさらに含有することを特徴とする請求項8または9記載の熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

11. $M_1 = 0 \sim 4 \text{ at\%}$ (但し、 M_1 はCr, Mo, Wの1種以上)、 $M_2 = 0 \sim 3 \text{ at\%}$ (但し、 M_2 はNb, Ta, Niの1種以上) および $M_3 = 0 \sim 2 \text{ at\%}$ 以上 (但し、 M_3 はTi, Zr, Hf, Si, Mnの1種以上) をさらに含有し、V-T-B化合物二次相のTがFe、あるいは、Coが含有される場合はFeとCoを主とする遷移元素であることを特徴とする請求項8から10までの何れか1項記載の熱処理性がすぐれたNd-Fe-B系統結磁石。

- 4 -

産規模でも40MGOeに達する優れた磁気特性を発揮し、また主成分がFe, Bなどの安価な元素でありまた希土類元素としては産出量が多いNd(ネオジウム)およびPr(プラセオジウム)を使用するため原料コストが希土類コバルト磁石より格段に安いなどの優れた特徴を有する。このNd-Fe-B系統結磁石の代表的特許には、特開昭59-89401号、59-46008号、59-217003号、米国特許第4597938号および欧州特許第EP-A-0101552、EP-A-0106948号あり、学術文献にはM. Sagawa et al 'New Material for permanent magnets on a base of Nd and Fe(invited)', J. Appl. Phys., 55, No. 6, Part II, p2083/2087(March, 1984)があり、また一般的な背景技術からNd-Fe-B系統結磁石の開発経緯および社会的評価を説明した書籍としては「磁石材料の新展開」--ノ瀬昇、日口章編著、工業調査会、昭和63年3月10日発行(特に第121~140頁、第230~239頁参照)がある。

永久磁石は着磁後様々な原因による逆磁界に晒される。強い逆磁界に晒されても不可逆な減磁が起こらないためには永久磁石は大きな保磁力をもたなければならない。最近、機器の小型化と高効率化に伴い、永久磁石にかかる逆磁界はますます大きくなっている。例えばモーターでは永久磁石を着磁後ヨークを取り付けるまでに強い自己減磁界に晒され、組立て後の動作状態では磁気回路のパーミアンスに対応した減磁界とコイルからの逆磁界に晒される。コイルからの逆磁界はスタート時に最大となる。過大な負荷がかかってモーターが停止した後すぐにスイッチが投入されモーターが再スタートするとき永久磁石には最も厳しい負担がかかる。これに耐え、不可逆減磁界を最小限に抑制するために永久磁石はできるだけ大きい保磁力をもっていなければならない。

最近の機器の進歩は永久磁石に過去には思いもよらなかった過酷な負担を要求する。アンジュレーターと呼ばれる、加速器に取り付け、強い放射光を取り出す装置では、強力な磁界を得るため

に完全に着磁した永久磁石の板で交互にN極どうし、S極どうしが向かい合うように接着される構造も提案されている。このような用途には、大きい保磁力をもつ永久磁石が必要なことは勿論である。今後ますますこの種の永久磁石の使い方は増える傾向にある。

保磁力はまた永久磁石の安定性とも関連している。永久磁石を着磁後放置しておくと、少しずつ不可逆な減磁が起こる。これは経年変化と呼ばれる。経年変化を少なくするためには、保磁力は使用状態の逆磁界よりできる限り大きい方がよい。このように永久磁石の保磁力はますます大きいものが求められるようになった。

加えて、永久磁石が高温に晒される場合は、保磁力が高温で低下するため、その温度特性が重要になる。

保磁力の温度特性に影響する保磁力の温度係数は超急冷薄帯磁石では0.3~0.4%/℃であり、異方性化した超急冷磁石ではこれより若干高い。

- 7 -

Nd-Fe-B系統結磁石の固有保磁力(1Hc)の温度係数は現在知られている限りでは、0.5%/℃以上と非常に高いため、高温では固有保磁力(1Hc)が低くなり使用できなくなる。具体的には、パーミアンス係数=1の場合Nd-Fe-B系統結磁石の使用限界は約80℃である。このため使用温度が120~130℃に上昇する自動車部品用、モーター用などにNd-Fe-B系統結磁石を使用することはできなかった。

(発明が解決しようとする課題および課題を解決するための手段)

Nd-Fe-B系統結磁石では、高保磁力化のために様々な工夫がなされてきた。標準的組成のNd₁₅Fe₇₇B₈では焼結磁石の固有保磁力(1Hc)は約6kOeとなる。この磁石の残留磁化Brが12kGを超えることを考慮すると、固有保磁力(1Hc)=6kOeは低すぎて用途がごく狭い範囲に限られてしまう。高保磁力化に最も成功した方法の一つは、Nd₁₅Fe₇₇B₈焼結

- 8 -

磁石を焼結後に600℃にて熱処理する方法であり、固有保磁力(1Hc)は12kOeに増大した(M. Sagawa et al. J. Appl. Phys. vol. 55, No. 6, 15, March 1984)。これは大きな成果であったが、実用的にはより大きい保磁力が必要である。

一方、添加元素を使用する高保磁力化の方法も探索され、周期表のほとんどの元素がテストされた。その中で最も成功したのがDyなどの重希土類元素の添加であった。例えば、Nd₁₅Fe₇₇B₈のNdの10%をDyで置換したNd_{13.5}Dy_{1.5}Fe₇₇B₈では固有保磁力(1Hc)≥17kOeに達する。Dyの添加による高保磁力化の効果の発見によりNd-Fe-B系統結磁石は現在広範囲の用途に使用されつつある。

重希土類以外の添加元素も種々試みられた。例えば、特開昭59-218704および特開昭59-217305では、V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Coが添加され、熱処理が種々工夫されたが、得られた固有保磁力(1Hc)は低く

Dyの効果にははるかに及ばなかった。AlはDy, Prほど顕著ではないが保磁力を向上する効果があるが、キュリー温度が急激に低下する欠点がある。Dyは優れた保磁力特性を与えるものの、Dyの鉱石中の存在量はSmの1/20程度であって、甚だ少ない。そのため、Dy添加Nd-Fe-B系統結磁石を大量に生産すると、希土類資源中でのバランスしている各成分以上にDyを使用することになり、希土類資源のバランスがくずれ、Dyの供給量はたちまち逼迫する危険がある。

Dyと同じ重希土類の一種であるTbとHoはDyと同じ効果を示すがTbはDyよりはるかに希少であり、他に光磁気記録材料などの用途も多い。HoはDyより固有保磁力(iHc)増大の効果は速かに小さくまたDyより資源的に乏しい。そのためTb, Hoともに実用性に欠ける。

Dyを1.5%程度添加した材料の室温での固有保磁力(iHc)は17kOe以上、120~140℃での固有保磁力(iHc)は約5

kOeとなる。Dy添加により固有保磁力

(iHc)の温度係数は改善されないが、逆磁界に打ち勝つだけの固有保磁力(iHc)が高温でも得られることで充分である。多くの希土類磁石の残留磁化Brは10kG程度である。そこでバーミアンス係数 $B/H \geq 1$ での磁石使用条件において $iHc \geq 5kOe$ を目標として磁気回路を設計する。

このDy添加法をACモーター用Nd-Fe-B系統結磁石について採用することが検討されている(R.E.Tompkins and T.W. Neumann, General Electric Technical Information Series, Class 1 Report No. 84crd312, November 1984)。Nd-Fe-B系統結磁石を自動車用スターターモーターや発電機、また一般の高出力モーターに使用する場合は、180~200℃という極めて過酷な環境での磁気特性の安定性が必要となる。この場合のDyの添加量は4at%以上と多量になるためDy資源の供給の面からNd-Fe-B系統結磁石を高出力モータ

- 11 -

ーや自動車用等の高温用途に使用することはできなかった。自動車用スターターモーターや発電機、また一般の高出力モーターに使用する場合は、180~200℃という極めて過酷な環境での磁気特性の安定性が必要となる。この場合のDyの添加量は4at%以上と多量になるためDy資源の供給の面からNd-Fe-B系統結磁石を工業的に使用することはできなかった。

本発明者は上記課題を解決するための研究の過程でNd-Fe-B系統結磁石の構成組織および固有保磁力(iHc)発生原因に関する従来の研究を調べた。Nd-Fe-B系統結磁石においては $R_2Fe_{14}B$ 化合物相(但し、RはNdなどの希土類元素である)がマトリックス相(主相)であり、この相が強い磁気異方性を有するために優れた磁気特性が得られることが確実になっている。また標準組成のNd-Fe-B系統結磁石では、上記マトリックス相以外に第2相として、 $R=85\sim97at\%$ 、残部Fe(但し、焼結体中にNd以外の希土類も含まれている場合はそれ

- 12 -

らも含む)の組成を有するNdリッチ相と称される相も存在し、焼結性向上と保磁力増大に重要な役割を果たしていることも確実になっている。

標準的なNd-Fe-B系磁石、例えば $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ ではこれら2相に加えてBリッチ相と呼ばれる $Nd_3Fe_4B_4$ 化合物相が生成されることが知られている。この相は保磁力の向上に余り役立っていない。

上記したDy(Tb, Hoも同様)は $R_2Fe_{14}B$ 化合物相の磁気異方性を高め、これにより固有保磁力(iHc)を、Dyを含まない場合より高め、高温での安定性を向上させている。本発明者は、上記した従来の知見を検討し、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物相の異方性を強化する方法によっては、Dyを資源のバランスを越えて多量に使用する以外にNd-Fe-B系統結磁石の固有保磁力(iHc)を高める方法はないので、根本的解決策ではないと考えた。

本発明者は更に検討を進めた結果、特定組成のV添加Nd-Fe-B系統結磁石では、あまり

重要な働きをしていないNd₂Fe₄B₄相などのNdリッチ相が最小量に抑制され、Ndリッチ相の他に従来存在が知られていないV-Fe-B化合物相が生成されこの相の働きと特定組成の両者の作用により、固有保磁力(1Hc)の絶対値が高められ、またその高温安定性が改善されることを見出し、特願昭63-135419号、同63-148045号及び同63-171806号の出願を行なった。

その後の研究により上記したV添加Nd-Fe-B系統結磁石によれば高い固有保磁力(1Hc)が得られるが、固有保磁力(1Hc)が熱処理温度に対して敏感であり、固有保磁力(1Hc)のピーク値が得られる熱処理温度幅が極めて狭いことなど熱処理性に問題があることが分かった。

具体的に説明すると、多数の永久磁石を加熱炉で熱処理する場合に、熱処理炉の温度分布のために最適温度で熱処理される永久磁石は極く一部となり、この結果、他の永久磁石は最適温度に達

しないままで冷却されるかあるいは最適温度以上で保持され、冷却中に最適温度を通過するにすぎず、多数の性能不良磁石が作られることになる。また、最適温度に保持された永久磁石であってもその熱処理は注意を要する。すなわち、著しい熱処理温度鋭敏性の下では、最適温度より僅かに低温領域で固有保磁力(1Hc)が急激に低下する。最適温度に保持された永久磁石であっても冷却時にこの低温域を通過する時間がある程度以上になると固有保磁力(1Hc)が極端に低下する。これを避けるためには水冷を行わなければならない。すなわち、水冷により固有保磁力(1Hc)の劣化が起こる低温領域を迅速に冷却する必要がある。一方、大型物品の場合は水冷により焼割れが発生し、歩留まりが低下する。Nd-Fe-B系統結磁石はMRI用などの大型磁石に使われることが多いので、これは大きな問題となる。

よって、本発明は、Vを添加しかつV-T-B化合物二次相を生成させることにより得られる

- 15 -

高い固有保磁力(1Hc)の熱処理性を解決することを目的とする。

この目的を達成するNd-Fe-B系統結磁石は、 $R=11\% \sim 18 \text{ at}\%$ (但しRはDyを除く希土類元素、 $80 \text{ at}\% \leq (\text{Nd}+\text{Pr})/R \leq 100 \text{ at}\%$)、 $B=6 \sim 12 \text{ at}\%$ 、 $V=2 \sim 6 \text{ at}\%$ 、 $\text{Cu}=0.01 \sim 1 \text{ at}\%$ 、残部Fe、Co (但し、FeとCoの合計の $25 \text{ at}\%$ 以下(0%を含む)) および不純物からなる組成を有し、V-T-B化合物二次相 (但し、TはFe、あるいは、Coが含まれる場合はFeとCoである。) が分散しており、 20 MG Oe 以上の最大エネルギー積と 15 kOe 以上の固有保磁力(1Hc)を有することを特徴とする。加えて、 $R=11\% \sim 18 \text{ at}\%$ (但しRは希土類元素、 $R_1=\text{Nd}+\text{Pr}$ 、 $R_2=\text{Dy}$ 、 $80 \text{ at}\% \leq (R_1+R_2)/R \leq 100 \text{ at}\%$)、 $0 < R_2 \leq 4 \text{ at}\%$ 、 $B=6 \sim 12 \text{ at}\%$ 、 $V=2 \sim 6 \text{ at}\%$ 、 $\text{Cu}=0.01 \sim 1 \text{ at}\%$ 、残部Fe、Co (但しCoはFeとCoの合計の $25 \text{ at}\%$

- 16 -

以下(0%を含む)) および不純物からなる組成を有し、V-T-B化合物二次相が分散しており、 20 MG Oe 以上の最大エネルギー積と $y=15+3 \times (\text{kOe})$ (xはDy含有量(at%))、 $y \geq 21 \text{ kOe}$ のときは $y=21 \text{ kOe}$ とする) 以上の固有保磁力(1Hc)を有することを特徴とするNd-Fe-B系統結磁石も本発明の目的を達成する。

以下、本発明の構成を詳しく説明する。

上記したNd、Pr、(Dy)、B、Cu、FeおよびVの含有量の範囲内において焼結体を構成する組織中にV-Fe-B化合物相が生成する。一方、これらの含有量の範囲外では従来の磁石のように $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相、Ndリッチ相およびBリッチ相が構成相となり、V-T-B化合物相が生成されなかったり、生成されても量が非常に少なかったり、また磁石の性質を損なうNd₂Fe₁₇相が生成される。

後述の表2のNo. 1の使用試料のV-Fe-B化合物相は、EPMAで測定したところ

- 17 -

- 18 -

V29.5at%, Fe24.5at%, B46at%, Nd微量の組成を有していた。またV-Fe-B化合物相は、電子顕微鏡で測定したところ、格子定数 $a=5.6\text{Å}$, $c=3.1\text{Å}$ の正方構造をユニットセルとしていることが分かった。第3図(A), (B)に電子回折写真を示す。この結晶の構造は、同定すべく既知の化合物の構造と対比を行なったが現在のところは、正方晶 V_3B_2 が最も確からしく、この相のVの一部がFeで置換されているものと推定される。この相の中には上記元素以外も固溶可能であり、焼結体の組成、添加元素および不純物によって、Vと性質が類似している種々の元素がVを置換したり、Bと性質が類似しているCなどがBを置換することができる。そのような場合でもV-B二元化合物のVの一部をFeで置換した化合物(但し、FeはCoおよび/または下記M元素で置換されることもある)の相(おそらく、 $(V_{1-x}Fe_x)_3B_2$ 相)が焼結体中に生成されている限り良好な固有保磁力(iHc)が得られる。

- 19 -

る。但し、本発明完成に至る実験で減磁曲線の測定に使用した電磁石の最大印加磁場が21kOeに相当するものであったので、固有保磁力が21kOeを超えた場合は実際の値は測定不可能であった。よって、固有保磁力(iHc)が上記式による計算で21kOe以上となるときは、本発明の永久磁石の固有保磁力(iHc)が21kOe以上とする。

高温用途にNd-Fe-B系統結磁石を使用するためには一つのみやすとして固有保磁力(iHc)が5kOeが必要となる。ここで140℃まで磁石の温度係数が上昇すること考えてみる。モーターなどの用途では、しばしばこの程度の温度に上昇することがある。例えば固有保磁力(iHc)の温度係数が0.5%/℃の場合には室温での固有保磁力(iHc)が12.5kOe以上である必要がある。この固有保磁力(iHc)の値は本発明の請求項1の組成範囲において満たされる。例えば固有保磁力(iHc)の温度係数が0.6%/℃の場合には室温での固

- 21 -

固有保磁力(iHc)が特に良好なNd-Fe-B系統結磁石では、第2図のEPMA像に示すようにV-Fe-B化合物相が $R_3Fe_{14}B$ 化合物主相結晶粒の粒界や粒界三重点などに分散しており、さらに高分解能の電子顕微鏡で観察すると、第4図に示すようにもっと微細なV-Fe-B化合物相が主として粒界にまた一部は粒内にも分散していることが分かった。Nd-Fe-B系統結磁石の特性は、V-Fe-B化合物相が主として粒界に分散している場合が、主として粒内に分散している場合よりも、良好である。 $R_3Fe_{14}B$ 結晶粒のほとんど全部がその粒界に数個以上のV-Fe-B化合物相の粒子と接している状態が望ましい。

固有保磁力(iHc)は請求項1の永久磁石では15kOe以上となる。固有保磁力(iHc)は請求項2の永久磁石(Dy添加)では、Dyが1at%含有されると、固有保磁力は3kOe高められるので、固有保磁力(iHc) $\geq 15 + 3x$ (但し、xはDy含有量(at%))となる。

- 20 -

固有保磁力(iHc)が17.8kOe以上である必要がある。この固有保磁力(iHc)の値は本発明の請求項1の組成範囲内において上限および下限に近いところを除外した範囲でかつアルミニウムを添加した組成で満たされる。固有保磁力(iHc)の温度係数が0.7%/℃以上の場合には140℃でのiHcを2kOe/%高めるDyを添加した組成により140℃で5kOe以上の固有保磁力(iHc)を得ることができる。また、Dyを添加することにより200℃で5kOe以上の固有保磁力(iHc)を得ることができる。

上記したNd-Fe-B系統結磁石の固有保磁力(iHc)は熱処理温度鋭敏性を有するため、600~800℃の熱処理温度範囲内において下記のように狭い温度範囲で熱処理を行ない、その後水冷を行なうことによりピーク値近傍の固有保磁力(iHc)を得ることができる。

(以下、余白)

- 22 -

表 1

No.	組成 (at%)									H _c (max) (kOe)	居里點(°C)	(BH) _{max} (MGOe)
	Nd	Pr	Dy	Y	Al	B	Co	M	Fe			
1	16			4	0.5	8			bal	17.3	670-680	31.1
2	16		0.5	4	0.5	8			bal	18.6	670	30.0
3	16	1.5		3	0.7	9			bal	17.5	650-660	30.1
4	16			4	1.2	8	4		bal	16.9	600	26.3
5	15			3		8		Cr=1	bal	16.5	640-650	28.3
6	15			3		8		Mo=1	bal	16.8	650-660	29.0
7	15			3		8		W=1	bal	16.5	650-660	29.1
8	15			4		8		Hf=0.1	bal	16.9	640	29.6

備考: (1) 熱処理温度範囲: 焼結保磁力 (iHc) のピーク値付近で10°Cのピーク値付近で10°Cおきに測定
(表2においても同じ)
(2) 熱処理温度での保持時間は1時間である。
(表2においても同じ)

- 2 3 -

表 2

No.	組成 (at%)										iHc (max) (kOe)	焼結温度 (°C)	(BH) max (MGOe)
	Nd	Pr	Dy	Y	Al	B	Co	M	Cu	Fe			
1	16			4	0.5	8			0.05	bal	17.5	600-700	31.2
2	16		0.5	4	0.5	8			0.1	bal	18.6	580-690	30.1
3	16	1.5		3	0.7	9			0.05	bal	17.8	590-680	30.0
4	16			4	1.2	8	5		0.05	bal	17.1	550-650	26.5
5	15			3		8		Cr=1	0.05	bal	16.9	580-680	28.9
6	15			3		8		Mo=1	0.15	bal	17.0	600-690	29.2
7	15			3		8		W=1	0.2	bal	16.8	600-690	29.3
8	15			4		8		Hf=0.5	0.1	bal	17.2	590-660	29.5
9a	16			4	0.5	8			1.5	bal	15.0	400-700	28.5
10a	15			3		8		Cr=1	1.4	bal	14.8	400-700	27.4
11a	15			3		8		Mo=1	1.6	bal	14.9	400-700	26.2

* 比較例

- 2 5 -

上記において、熱処理温度範囲は最大固有保磁力 (iHc) maxから、これより1kOe低い値までの固有保磁力 (iHc) に対応する温度範囲で示す。Alの値が記入されていない場合はAlは不純物として含有されている。

次表に示すデータより、本発明のNd-Fe-B系焼結磁石にCuを少量添加することにより保磁力の熱処理温度範囲が拡大されることが分かる。焼結磁石の大量生産において熱処理温度幅が広いことはきわめて重要である。Cuの含有量が0、0.1at%未満であるとCuは不純物となり特に効果がない。一方、Cuの含有量が1at%を超えると固有保磁力 (iHc) が低下する。

(以下、余白)

- 2 4 -

上記したようなV-T-B化合物相による固有保磁力 (iHc) 向上効果を達成するには、二種以上の鉄粉末を混合する従来の焼結磁石製造工程において原料粉末の混合を特に注意して均一混合を行なう必要がある。一種類のインゴットの粉碎により、所定の組成をもつ粉末を得る製法においても、ジェットミルなどの粉碎後、分離した各相の粉末を十分均一に分散させるために、均一化混合の工程が必要とされる。均一混合の目標はロッキングミキサーで30分以上である。

焼結後の冷却中に800~700°Cの温度を通過するとき急冷すると良好な保磁力が得られる。

また、上記した熱処理にて最適温度で十分に保持されなかった場合、800~700°Cに加熱後急冷すると前記熱処理による履歴が消され、再び最適な熱処理を行なうことが可能になる。

本願発明の組成であるNd, Pr, (Dy) Fe, CuおよびB系のNd-Fe-B系焼結磁石にAlをさらに添加すると固有保磁力 (iHc)

- 2 6 -

が高められる。これは微量のAlがV-T-B化合物相の微細分散を促進するためであると推定される。

各元素の組成限定理由は上述の所に加え、下限未満であると固有保磁力(iHc)が低くなり、一方上限を超えると残留磁化が低下するからである。Alについては、さらに3at%を超えるとキュリー温度は300℃以下となり、また残留磁化の温度変化が増大するなどの悪影響が著しくなる。V添加による固有保磁力(iHc)の上昇はキュリー温度をわずかしき低下させない。さらにV量については、多過ぎると残留磁化だけでなく固有保磁力(iHc)も低下し、高温での安定性も低下する。これはV量が多すぎると、有害なNd₂Fe₁₇相が生成してしまうからである。本願において希土類元素(R)として主としてNdおよびPrが用いられるのは、Nd₂Fe₁₄BもPr₂Fe₁₄Bも他の希土類RによるR₂Fe₁₄Bよりも大きい飽和磁化、大きい軸性結晶磁気異方性を合わせ持つからであ

る。(Nd+Pr)/R≧80at%としたのは、Nd、Pr(Dy以外)を高含有量にすることにより高い飽和磁化と高い保磁力を得るためである。

また、Dyの含有量が4at%以下であるのは、R₂=Dyが希少資源であるからであり、また4at%を超えると残留磁化の低下が著しいからである。

なお、希土類の原料としては高純度に精製された原料だけではなく、NdとPrが未分離のジジムやさらにCeが未分離のまま残留しているCeジジムなどの混合原料を使用することができる。

Feの一部をCoで置き換えると、キュリー温度が上昇し、残留磁化Brの温度係数が改善される。一方、Coの量がFeとCoの全体の25at%を超えると、後述の二次相の出現によって固有保磁力(iHc)が低下するので置換量の上限を25at%とする。Coを含有する本発明の永久磁石では、Nd₂Fe₁₄B化合物が

- 27 -

Nd₂(FeCo)₁₄B化合物に、またV-Fe-B化合物がV-(FeCo)-B化合物に変化し、また二次相として、あらたに(Co·Fe)-Nd相が出現する。(Co·Fe)-Nd相は固有保磁力(iHc)を低下させる。

本発明者は、上記したNd-Fe-B系統結磁石に種々の元素を添加して、これによる固有保磁力(iHc)の影響を調査した。この結果、下記元素の添加により固有保磁力(iHc)は僅かに改良されるかあるいは殆ど改良されないが、低下することはないことが分かった。

M₁はVと同様に固有保磁力(iHc)を増大させる。

M₂、M₃は磁気特性を向上させる効果は小さい。しかし、希土類元素、Feなどの精錬過程やFe-Bの製造工程でこれらの元素が混入する場合もあるから、原料コストの点でM₂、M₃の添加が許容できることは有利である。

M₁=0~4at%(但し、M₁はCr、Mo、Wの1種以上)、M₂=0~3at%(但し、M₂

- 28 -

はNb、Ta、Niの1種以上)、M₃=0~2at%(但し、M₃はTi、Zr、Hf、Si、Mnの1種以上)これらの元素の内遷移元素は、V-T-B化合物相のTの一部を置換する。

M₁、M₂、M₃は添加量が上限を超えると、キュリー温度が低下した残留磁化Brも低下する。

上記した成分以外は不純物である。特にほう素原料としてしばしば使用されるフェロボロンに不可避免的に不純物としてアルミニウムを含む。アルミニウムはるつぽからも溶出する。そのため合金成分として添加しない場合でも、アルミニウムは最大0.4重量%(0.8at%)、Nd-Fe-B系統結磁石に含まれる。

その他の元素もNd-Fe-B系永久磁石に添加することが発表されている。例えば、GaはCoと同時に添加すると固有保磁力(iHc)を高めると言われている。しかし、Gaは本発明の永久磁石では特に固有保磁力(iHc)を高めないで不純物である。

また、合金の粉砕工程、粉砕後のプレス工程、焼結工程で酸素がNd-Fe-B系統結磁石中に不純物として混入する。またNd-Fe-B合金粉末を直接Ca、Mg又はNa還元によって得る共還元法では、リーチング中(CaO、MgO、Na₂O分離洗浄工程)に酸素がNd-Fe-B系統結磁石中に多量に混入する。酸素は最大10000ppm(重量比)Nd-Fe-B系統結磁石に混入する。かかる酸素は磁気特性も、その他の特性も向上しない。さらに、希土類原料やFe-Bの原料、また工程中に使用される潤滑剤などからの炭素及び鉄中に含まれる炭素、りん、硫黄がNd-Fe-B系統結磁石中に混入する。現在の技術では最大5000ppm(重量比)の炭素がNd-Fe-B系統結磁石に混入する。この炭素も磁気特性も他の特性も向上させない

(作用)

上記したように組成が限定されたNd-Fe-B系統結磁石ではV-T-B化合物二次相の分散によって、固有保磁力(iHc)の絶対値を高

めることができる。この作用の一つの理由はV-T-B化合物が焼結中の結晶粒成長を抑制する作用を有しているため、R₂Fe₁₄B化合物主相の粒径が、V-T-B化合物を存在させない場合に比べ、焼結体全体中で小さくなり、その結果固有保磁力(iHc)の絶対値が高くなることによると考えられる。もう一つの理由は、Nd₂Fe₁₄B相の結晶粒界がV添加によって改質され、磁化反転の核が発生しにくくなったことによると推定される。

標準的組成であるNd₁₅Fe₇₇B₈について、3.5at%のVで置換した場合の固有保磁力(iHc)は15kOe以上になる。この値は上記標準組成の固有保磁力(iHc)=約6kOe(熱処理なしの場合)~約12kOe(熱処理ありの場合)と比較して著しく高い。さらに、上記標準組成のFeを1at%および5at%のVで置換したNd-Fe-B焼結磁石の固有保磁力(iHc)の値として8.1~8.3kOeの値が発表されているが(特開昭59-

- 3 1 -

89401号)本発明の焼結磁石の固有保磁力(iHc)は従来のNd-Fe-V-B系統磁石のものよりも著しく高い。

上記V添加Nd-Fe-B焼結磁石の熱処理特性は第1図にNd₁₅Fe₇₇B₈V_{1.5}Al_{0.5}について例示するとおりである。すなわち、670~680℃の極く狭い熱処理温度範囲で固有保磁力(iHc)のピーク値が得られる。

なお、標準組成以外のNd-Fe-B磁石についても上記と同様の固有保磁力増大がある。

Cuは第1図に示すようにV添加により達成された固有保磁力(iHc)のピーク値を維持しつつ、ピーク値から高・低温側での固有保磁力(iHc)の低下を抑制ないし緩和する。このため、先ず、高い固有保磁力(iHc)を得るための保持温度幅に余裕が出て来る。また、ピーク値温度から低温側における固有保磁力(iHc)低下が緩和され、冷却中の低温側通過時間が長くとも固有保磁力(iHc)の低下を招かない。

また、本発明に係るNd-Fe-B系統結磁

- 3 2 -

石の最大エネルギー積は20MGoe以上である。この値は高性能希土類磁石に要求される最低の磁石特性であり、この値を下回ると希土類磁石は他の磁石と競合できなくなる。

V添加によるV-T-B化合物二次相は、固有保磁力(iHc)の増大のみならず耐食性も改良する。この説明の前に、Nd-Fe-B系統結磁石の腐食の背景を説明する。

Nd-Fe-B磁石は音響機器やOA・FA機器の部品として、モーター、アクチュエーター、スピーカーに、またMRIの磁気回路に既に多量に使用されている。これらは比較的ゆるやかな環境(低温、低湿)で使用される機器である。

Nd-Fe-B磁石は乾燥した空気中では、SmCo磁石よりもさびにくいことが知られている(R. Blank and E. Adler: The effect of surface oxidation on the demagnetization curve of sintered Nd-Fe-B permanent magnets, 9th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Bad Soden,

FIG, 1987)。

よって、乾燥空気中での酸化に対してはNd-Fe-B磁石は優れた耐食性をもっていると言える。

しかし、Nd-Fe-B磁石は水中や湿度が高い環境では、さび易い性質をもつ。Nd-Fe-B磁石がさびやすいことの対策として、めっき、樹脂コーティングなどの各種の表面処理の方法が採用されている。しかしどのような表面処理もピンホール、ワレ目などの欠陥があるので、表面被膜の欠陥から水がNd-Fe-B磁石の表面にまで侵入すれば、磁石を激しく酸化してしまう。酸化が起こると、磁石の特性は急激に劣化しまた錆びが磁石の表面に浮き出て機器の機能が阻害されてしまう。すなわち、従来のNd-Fe-B磁石は水に対する抵抗力が極端に低いので、表面処理により耐食性不良の対策がなされている。しかしながら、この対策は完全ではなく、従来の電子機器用に使用された場合にさび等の問題がしばしば発生した。

- 35 -

金では、水中の腐食速度は③>②>①の順であることが分かった。

本発明によれば、最も耐食性が低い③Bリッチ化合物相の大部分あるいは全部をV-T-B化合物物に変換することにより、耐食性を高める。VはBと大変安定な化合物を生成しそしてNd₄Fe₄Bの生成を妨げる。T-B化合物の対水耐食性は③Bリッチ化合物相よりもまた①および②の両相よりも高い。これらの作用によりNd-Fe-B磁石の③Bリッチ化合物相を少なくするかあるいはなくすることができ、対水耐食性不良の原因を排除することができる。このような組織を有するNd-Fe-B系統結晶磁石の耐食性は、80℃、90%RHの高温多湿条件での酸化増量(120時間試験)で表わして、従来のものより耐食性が2倍以上優れている(酸化増量が1/2以下である)。このように耐食性が改善されると、従来と同様の機器に使用する場合に起こるさびの問題は極めて少なくなると考えられる。

- 37 -

上記のような背景の下で、Nd-Fe-B磁石の耐食性、具体的には対水耐食性不良の問題を表面処理によらないで、磁石組成により改良することも試みられている。この一つによれば、Nd-Fe-BにAlやCoを添加することが提案された。しかしながら、Alによる耐食性向上効果は僅かで、またAlはキュリー温度を低下させる欠点を持つ。またCoの添加はHcの低下を伴う。

Nd-Fe-B系統結晶磁石の腐食の金属組織の面からの研究もなされている。

Nd-Fe-B磁石の水腐食の機構については杉本らの研究がある(杉本ら、「Nd-Fe-B磁石合金の腐食機構」日本金属学会秋季大会No. 604(1987年10月))。それによると標準的組成の33.3wt%Nd-65.0wt%Fe-1.4wt%B-0.3%Alで次の3相:①Nd₂Fe₁₄B; ②Nd-リッチ合金(例えばNd-10wt%Fe); ③Bリッチ化合物相と言われるNdFe₄B₄からなる焼結合

- 36 -

(実施例)

以下、実施例によりさらに詳しく本発明を説明する。

実施例1

合金を高周波溶解し、鉄鑄型に鑄造した。出発原料としては、Feとしては純度が99.9wt%の電解鉄、Bはフェロボロン合金および純度が99wt%のボロン、Ndは99wt%、Prは99wt%、Dyは99wt%のものを使用し、Vは50wt%のVを含むフェロバナジウムを使用し、Alとしては99.9wt%純度のものを使用した。溶解鑄造の際にはV量が合金中で均一になるように溶湯の充分な攪拌を行ない、またインゴットの厚さを10mm以下に薄くすることにより冷却もすばやく行ない、V-Fe-B化合物相がインゴット中に微細に分散されるようにした。得られたインゴットをスクラムミルにより35メッシュに粉砕し、次いでジェットミルにより窒素ガスを用いて微粉砕して粒径が2.5~3.5μmの粉末を得た。この粉末を10

- 38 -

kOeの磁界中で1.5t/cm²の圧力で成形した。

なお、粉末処理の際にはジェットミル後粉末の攪拌を充分行なって、V-Fe-B化合物相が焼結体中に微細分散されるようにした。得られた圧粉体を1050～1120℃でアルゴン雰囲気中で1～5時間焼結した。

上記方法でNd₁₄Fe₈₄B₂V₄、Nd₁₄Fe₈₄B₂V₄Cu_{0.05}およびNd₁₄Fe₈₄B₂V₄Cu_{0.3}を調製した。

この焼結後の熱処理温度を変化させて固有保磁力(iHc)の値を求めた。この結果を第1図に示す。第1図よりCuを含有しないNd₁₄Fe₈₄B₂V₄では最大固有保磁力(iHc)が鋭いピーク値となるが、Cuを適量添加したNd₁₄Fe₈₄B₂V₄Cu_{0.05}では固有保磁力(iHc)の熱処理敏感性が著しく緩和され、また、またCu添加量が多すぎると(Nd₁₄Fe₈₄B₂V₄Cu_{0.3})、固有保磁力(iHc)が全体として低下していることが分か

る。

実施例2

実施例1と同様の方法で表3に示す組成の合金を10×10×1mmの板に調製した。この板を80℃、90%RHの空气中で120時間まで加熱し、酸化増量を測定した結果を表3に示す。

(以下、余白)

- 39 -

表 3

No	組 成 (at%)								重量増 量(mg)	iHc (10c)	V.T.B 比増 減(%)
	Nd	B	Dy	V	Al	B	Cu	Fe			
1	14	—	—	—	—	8	—	bal	0.68	12.5	0
2	14	—	—	2	—	8	—	bal	0.12	16.0	~100
3	15	—	—	4	—	8	0.05	bal	0.11	17.1	~100
4	15	—	—	4	—	9	0.1	bal	0.10	17.0	~100
5	15	—	—	4	—	10	0.3	bal	0.10	17.0	~100

備考：1. 出例例。Aの量が特定されていない全成分にAが0.4wt%含まれている。

- 40 -

(発明の効果)

以上説明したように本願請求項1に記載の発明によると、Dyを全く含有しないNd-Fe-B系統焼結磁石であって、従来同一組成系のNd-Fe-B系統焼結磁石では達成されていた特性を遥かに上回る固有保磁力(iHc)が得られる。このため本発明の焼結磁石は、高性能磁石として、従来磁石では使用できなかった用途に使用可能となり、従来磁石と同等用途に使用した場合でも経年変化が少なく安定した磁石特性が得られる。従来、本願のように高い固有保磁力(iHc)を得るためには希土類資源のバランスを大きく越えて多量のDyを添加することが必要であったが、本発明は希土類資源のバランスを崩さないで上記磁気特性を達成することができる。

加えて、熱処理性が良好になる。このため、Nd-Fe-B系統焼結磁石の量産における熱処理温度の管理が緩やかになり、均質の高性能製品が製造されるようになる。又、大型永久磁石を熱処理する際空冷することができ、焼割れ等の不

良を防止することができる。

請求項2記載の発明によると、Dyを少量含有するNd-Fe-B系統結磁石であって、従来のNd-Fe-B系統結磁石であって同一Dy量のものより遥かに優れた特性が得られる。このため本発明の焼結磁石は、高性能磁石として、従来磁石では使用できなかった用途に使用可能となり、従来磁石と同等用途に使用した場合でも経年変化が少なく安定した磁石特性が得られる。

請求項3記載の発明では、上記効果に加えて、さらに固有保磁力(iHc)を高めることができる。

請求項4記載の発明では、添加元素がM₁の場合は若干固有保磁力(iHc)が高められる。また、添加元素M₂、M₃の場合は保磁力向上の効果は少ないが、原料不純物の制約が少なくなるなどの利点がある。

請求項5記載の発明では、請求項1の上記効果に加えて、140℃程度まで使用時の温度が上昇する機器にもNd-Fe-B系統結磁石を使

用することができるようになる。

請求項6記載の発明では、請求項5の上記効果に加えて、さらに固有保磁力(iHc)を高めることができる。

請求項7記載の発明では、添加元素がM₁の場合は若干固有保磁力(iHc)が高められる。また、添加元素M₂、M₃の場合は保磁力向上の効果は少ないが、原料不純物の制約が少なくなるなどの利点がある。

請求項8記載の発明では、請求項2の上記効果に加えて、140℃程度まで使用時の温度が上昇する機器にもNd-Fe-B系統結磁石を使用することができるようになる。

請求項9記載の発明では、請求項8の上記効果に加えて、さらに固有保磁力(iHc)を高めることができる。

請求項10記載の発明では、請求項8または9の上記効果に加えて、添加元素がM₁の場合は若干固有保磁力(iHc)が高められる。また、添加元素M₂、M₃の場合は保磁力向上の効果は少

- 43 -

ないが、原料不純物の制約が少なくなるなどの利点がある。

請求項12記載の発明では、上記効果に加えて、さび等の耐食性不良に起因するトラブルを少なくすることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は固有保磁力(iHc)の熱処理温度依存性を示すグラフ、

第2図は本発明のNd-Fe-B系統結磁石のEPMA像を示す金属組織写真、

第3図(A)、(B)は電子回折によるV-Fe-B化合物の結晶構造を示す写真、

第4図は透過型電子顕微鏡による同様の金属組織写真、

第5図は酸化増量を示すグラフである。

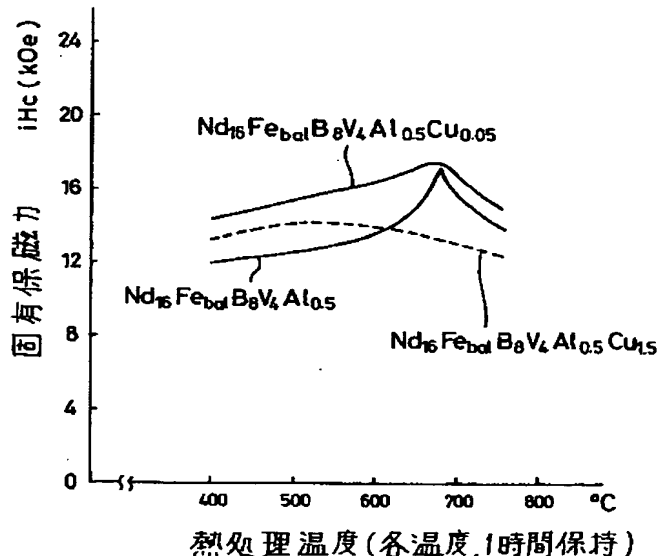
特許出願人

佐川 眞人

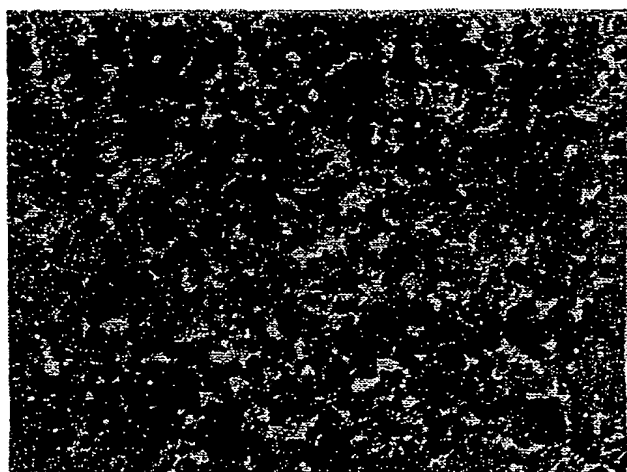
特許出願代理人

弁理士 村井 卓雄

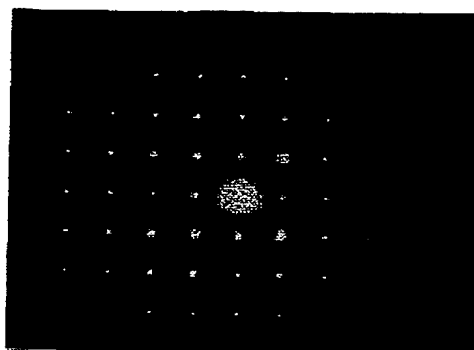
- 44 -



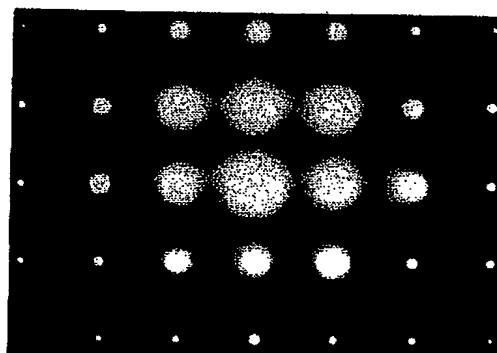
第1図



第 2 図



第 3 図 (A)



第 3 図 (B)



第 4 図

平成 1 年 2 月 17 日

特許庁長官 吉田 文 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年特許願第 250851 号

2. 発明の名称

熱処理性がすぐれた Nd-Fe-B 系統結晶石

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

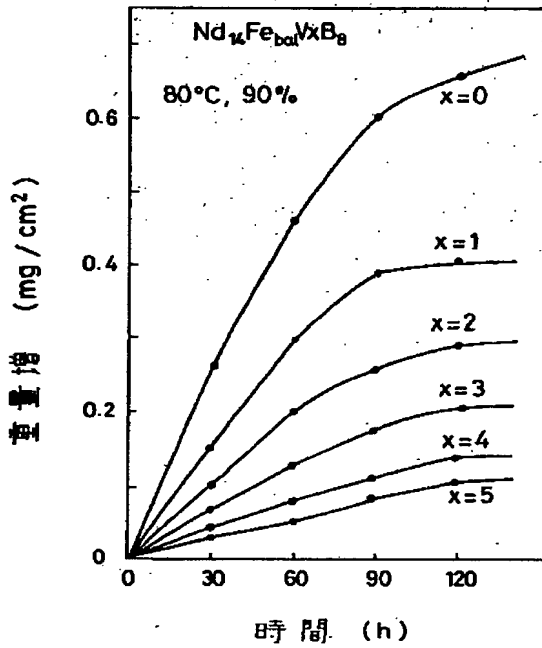
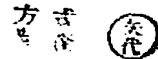
住所 大阪府茨木市上穂積 2 丁目 2 番 17

氏名 佐川 眞 人

4. 代理人

住所 〒113 東京都文京区本駒込一丁目 10 番 5 号
マキノビル 電話 947-7552

氏名 弁理士(7752) 村井 卓 雄



第 5 図

5. 補正命令の日付

平成 1 年 1 月 31 日(発送日)

6. 補正の対象

図面

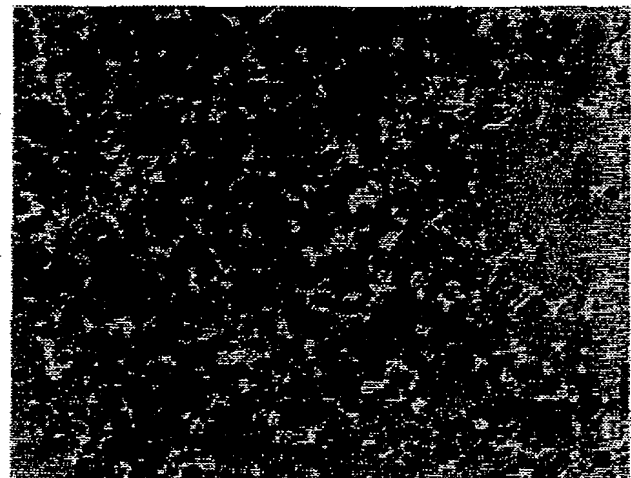
7. 補正の内容

第 2 図を別紙の通り補正する

8. 添付書類の目録

第 2 図

1 通



25μm

第 2 図

手続補正書 (自発)

6. 補正の内容

平成 1 年 3 月 22 日

明細書第 30 頁第 18～20 行を「高めると言われている。
本発明においても Ga を添加することができる。」に補正
する。

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年特許願第 250851 号

2. 発明の名称

熱処理性がすぐれた Nd-Fe-B 系焼結磁石

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名 佐 川 昌 人

4. 代理人

住所 〒113 東京都文京区本駒込一丁目 10 番 5 号

マキノビル

電話 947-7552

氏名 弁護士 (7752) 村 井 卓 雄



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

方式
審査



THIS PAGE BLANK (USPTO)